Zur Kenntniss

der

Phosphorwolframsäuren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Basel

vorgelegt von

Moisei Freinkel

aus Minsk Gouv. (Russland).

Aachen.

Buchdruckerei von C. H. Georgi.

1892.

Seinem theuren Vater

aus Liebe und Dankbarkeit gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548828_0095

Ein Theil der vorliegenden Arbeit wurde bereits in den „Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft“ veröffentlicht, nämlich Jahrgang XXIV Seite 2326 eine Mittheilung unter dem Titel: „Zur Kenntniss der complexen anorganischen Säuren.“ I. Abhandlung von F. Kehrmann und M. Freinkel.

Die vorstehende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium des Herrn Professor Dr A. Classen an der Technischen Hochschule in Aachen auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Dr. F. Kehrmann ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht an dieser Stelle meinen geschätzten Lehrern Herrn Prof. Dr. A. Classen für sein reges Interesse an der Arbeit, Herrn Dr. F. Kehrmann für die mir stets bewiesene freundliche Theilnahme und Unterstützung meinen wärmsten und aufrichtigen Dank auszusprechen.

Basel, im Mai 1892.

M. Freinkel.

Zur Kenntniss der Phosphorwolframsäuren.

Im Jahre 1863 beobachtete der Genfer Chemiker Marignac,[1]) dass die Lösungen verschiedener wolframsaurer Salze, besonders die Lösungen der Polywolframate der Alkalimetalle die Fähigkeit besitzen frischgefälltes Kieselsäurehydrat aufzulösen. Als er nach der Ursache dieser Erscheinung forschte, fand er, dass sich hierbei die Kieselsäure mit Wolframsäure und Alkalimetallen zu sehr complizirt zusammengesetzten Verbindungen vereinigt, welche sich wie Salze verhalten, deren Säure aus Wolframsäure, Kieselsäure und Wasser besteht. Es gelang ihm drei derartige Säuren in freiem Zustande darzustellen. In der Kieselduodeciwolframsäure fand er das Verhältniss: 1 SiO_2 zu 12 WO_3. eine zweite Verbindung war damit isomer, und in einer dritten fand er: 1 SiO_2 zu 10 WO_3.

In allen diesen Säuren sind acht durch Metalle ersetzbare Wasserstoffatome vorhanden; so bildet die Kieselduodeciwolframsäure gut charakterisirte saure und neutrale Salze, z. B. ein neutrales Kaliumsalz $K_8SiW_{12}O_{42}$ + aq., welches in ziemlich schwer löslichen, farblosen Würfeln krystallisirt und ein saures Kaliumsalz $K_4H_4SiW_{12}O_{42}$ + aq, welches leicht lösliche grosse hexagonale Säulen von der Form des Bergkrystalls bildet.

Schon lange vor dieser Entdeckung Marignac's war bekannt, dass man auf Zusatz von wenig Phosphorsäure zu einer mit Salpetersäure angesäuerten Lösung von molybdänsaurem Ammonium einen schweren pulvrigen gelben Niederschlag erhält, welcher, wie zuerst Sonnenschein[2]) fand, aus Molybdänsäure, Ammoniak, Wasser und wenig Phosphorsäure bestand. Debray[3]) untersuchte diese Erscheinung eingehender. Durch Kochen des Niederschlages mit Königswasser geht derselbe unter Zerstörung des Ammoniaks mit gelber Farbe in Lösung, aus welcher sich, bei hinreichender Concentration, schöne gelbe reguläre Octaeder ausscheiden.

---

[1]) Marignac Compt. rend. 55,888. Liebigs Annalen 125,362
[2]) Sonnenschein. Journal pract. 53,342.
[3]) Debray. Liebigs Annal. 108,256.

Dieselben besitzen nach Debray die Zusammensetzung $P_2O_5 . 20 Mo_3 . 3 H_2O +$ aqu. Der erwähnte gelbe Niederschlag ist das Ammoniumsalz dieser starken Säure.

Rammelsberg[1]) fand bei einer Wiederholung von Debray's Versuchen in der Säure und ihren Salzen das Verhältniss P_2O_5 zu $22MO_3$. Nach den neuesten Untersuchungen von Gibbs[2]) ist wohl auch diese Zusammensetzung nicht richtig, indem die Säure ein vollkommenes Analogon der in nachfolgender Arbeit beschriebenen Phosphorwolframsäure ist, welche letztere unzweifelhaft die Formel $3 H_2O . P_2O_5 . 24 WO_3 +$ aq. besitzt. Demzufolge ist die wahrscheinlichste Formel der gelben Phosphormolybdänsäure Debray's $3 H_2O . P_2O_5 . 24 MO_3 +$ aq. Nachdem die vorstehend angeführten Beobachtungen längere Zeit ziemlich vereinzelt geblieben waren, beobachtete Scheibler[3]) im Jahre 1872, dass die Lösung, welche auf Zusatz von wässriger Phosphorsäure zu wolframsaurem Natrium erhalten wird, in welcher man wegen ihrer Fähigkeit Alkaloide zu fällen die Gegenwart von Metawolframsäure angenommen hatte, nicht diese Letztere, sondern in Wahrheit Verbindungen von Phosphorsäure mit Wolframsäure enthält. Da ich in der nachfolgenden Abhandlung auf die Beobachtungen von Scheibler zurückkomme, sollen dieselben hier nur erwähnt werden.

Nach Scheiblers Entdeckung vermehrt sich die Anzahl von Beobachtungen über Phosphorwolframsäure sowohl wie über complexe anorganische Säuren überhaupt ausserordentlich. Verschiedene Forscher wie W. Gibbs,[4]) D. Klein,[5]) J. Lefort,[6]) E. Péchard,[7]) Lecarme,[8]) M. Sprenger,[9]) Drechsel,[10]) Finckener,[11]) Fremery,[12]) Brandhorst

---

[1]) Rammelsberg. Ber. 10,1776.
[2]) Gibbs. Proceedings of the Americ. Acad. of Arts and Sciences 15,1. 16,109.
[3]) Scheibler. Ber. 7,801.
[4]) Gibbs. Ber. 16,134.
[5]) Klein. Compt. rend. 91,415, 93,492. Bull. Soc. Chim. (II) 33,466. 34,23. 36,547. 37,202.
[6]) Lefort. Annal. Chem. und Phys. (V) 25,100 Compt. rend. 92,1461.
[7]) Péchard, Comp rend. 109,301, 110,754.
[8]) Lecarme. Bull. Soc. Chim. (II) 36,17.
[9]) Sprenger. Journal pract. Chem. (II) 22,418.
[10]) Drechsel. Ber. 20,1452.
[11]) Finckener. Ber. 1878. 1638.
[12]) Fremery. Inaugural-Dissertation Freiburg in B. 1884.

und Kraut, [1]) C. Friedheim, [2]) Rosenheim. [3]) Fr. Kehrmann, [4]) und noch andere haben nicht nur mit Wolframsäure und Molybdänsäure einerseits und Phosphorsäure Kieselsäure andererseits, sondern auch mit Arsensäure, Antimonsäure, Phosphorigsäure, Arsenigsäure, Vanadsäure, Titansäure, Borsäure und so weiter, eine grosse Anzahl von complicirt zusammengesetzten Verbindungen erhalten, deren eingehende Besprechung hier zu weit führen würde. In diesen Arbeiten finden sich vielfache Widersprüche, ganz besonders gilt dieses aber für die Phosphorwolframsäuren. Ich habe desswegen auf Veranlassung von Dr. Kehrmann, welcher seit einiger Zeit mit einer Revision der Angaben über complexe Säuren beschäftigt ist, mich mit dem Studium der Phosphorwolframsäuren befasst. Die Resultate meiner Arbeit werden nachfolgend mitgetheilt.

Von den vielen bisher dargestellten und analysirten Verbindungen der Phosphorsäure mit der Wolframsäure ist besonders eine Reihe wiederholt Gegenstand der Untersuchung von Seiten verschiedener Chemiker gewesen. Im Jahre 1872 fand Scheibler, wie in der Einleitung bereits erwähnt wurde, die Entstehung von phosphorwolframsauren Salzen beim Vermischen von Natriumwolframatlösungen mit wässriger Phosphorsäure. Es gelang ihm zwei Verbindungen zu isoliren: in der einen fand er das Verhältniss $1\,P_2O_5 : 22\,WO_3$, in der anderen $1\,P_2O_5 : 20\,WO_3$. Er hält indessen seine Resultate noch nicht für definitiv und hat seine Formeln nur unter Vorbehalt gegeben.

In der That haben spätere Versuche von Gibbs, welcher Scheiblers Untersuchungen wiederholte und ohne Zweifel dieselbe Säure analysirte, wie letzterer, das Verhältniss $P_2O_5 : 24\,WO_3$ in der Säure ergeben. Beide Verbindungen

---

[1]) Brandhorst und Kraut. Liebigs Annal. 249,373.
[2]) Friedheim. Ber. 24,1173.
[3]) Rosenheim. Ber. 24,2397.
[4]) Kehrmann. Ber. 20. 1805,1811. Liebigs Annal. 245,45.

Scheiblers gehören derselben Säure an, nur hat er das eine Mal die freie Säure, ein anderes Mal ein Natriumsalz derselben analysirt.

Die beste bisher veröffentlichte Arbeit über Phosphorwolframsäure verdankt man Sprenger, welcher die Säure von Scheibler und Gibbs auf einem anderen Wege erhielt und durch genaue Analysen die von Gibbs aufgestellte Formel bestätigte. Er erhielt ferner durch Einwirkung von Aetzbaryt auf das Baryumsalz seiner Säure ein neues Salz einer zweiten Säure, welches er nach der Formel: $7\ BaO\ .\ P_2O_5\ 22\ WO_3 + aq.$ zusammengesetzt fand.

Nach einer vor vier Jahren von Drechsel veröffentlichten Darstellungsmethode erhält man die Säure mit $24\ WO_3$ ebenfalls mit guter Ausbeute. Drechsel hat jedoch seine Säure nicht analysirt. Endlich haben Brandhorst und Kraut die nach Drechsels Methode dargestellte Verbindung eingehender untersucht und darin das Verhältniss $1\ P_2O_5 : 24\ WO_3$ gefunden.

Wie sich Dr. Kehrmann durch besondere Versuche überzeugt hat, haben in der That alle die genannten Forscher eine und dieselbe Verbindung in den Händen gehabt. Derselbe hatte ferner beobachtet, dass sich die in Wasser unlöslichen Kalium- und Ammoniumsalse dieser Säure leicht auflösen, wenn man sie mit der gerade hinreichenden Menge Ammoniak respective Kaliumcarbonat zusammenbringt. Aus den entstandenen Lösungen waren durch Eindampfen neue Salze erhalten worden. Ich habe nun zunächst auf Veranlassung von Dr. Kehrmann den Vorgang bei der Auflösung des in Wasser unlöslichen Ammoniumsalzes durch verdünnte Ammoniakflüssigkeit untersucht und diese Untersuchung auf die Einwirkung anderer Basen ausgedehnt. Dabei hat sich ergeben, dass im Allgemeinen durch Einwirkung nicht überschüssiger Basen auf die normalen Salze der Säure $P_2O_5\ .\ 24\ WO_3\ .\ 3\ H_2O + aq.$ eine neue Salzreihe von der Formel: $7\ RO\ .\ P_2O_5\ .\ 22\ WO_3$ gebildet wird, deren zugehörige Säure sich nicht isoliren lässt. Durch Einwirkung von freien Mineralsäuren auf die Salze $7\ KO\ .\ P_2O_5\ .\ 22\ WO_3$ tritt eine Spaltung des Moleküls derselben ein, indem sich die Salze der $24\ WO_3$ Säure und Salze einer dritten Reihe bilden. Letztere leiten sich von einer Säure $3\ H_2O\ .\ P_2O_5\ .\ 21\ WO_3$ ab, welche sich in freiem Zustande darstellen lässt.

Da es bei der Schwierigkeit derartiger Untersuchungen

immer noch nicht ausgeschlossen schien, dass die Zusammensetzung P_2O_5 . 24 WO_3 . 3 H_2O nicht die ganz richtige sei und es andererseits nothwendig war, zur Erlangung zweifelloser Resultate sicheren Boden zu gewinnen, habe ich es nicht für überflüssig gehalten, die Zusammensetzung der 24 WO_3 Säure, welche das Ausgangsmaterial zu meiner Untersuchung darstellte, nochmals durch Analysen sicherzustellen.

Darstellung des Ausgangsmaterials.

100 gr gewöhnliches Dinatriumwolframat wurden zusammen mit 15 gr. Natriumphosphat in der gerade aus-

reichenden Menge von kochendem Wasser gelöst und diese Lösung unter Umrühren mit conc. Salzsäure in kleinen Portionen versetzt. Hierbei entsteht anfangs ein Niederschlag von Wolframsäurehydrat, welcher sich beim Umrühren schnell wieder auflöst. Man setzt solange Salzsäure zu, bis die Flüssigkeit stark sauer reagirt und sich aus derselben ein feines Krystallpulver auszuscheiden beginnt, welches aus dem Natriumsalz der 24 WO_3 Säure besteht. Dasselbe wird nach dem Erkalten von der Mutterlauge getrennt, in möglichst wenig Wasser gelöst, und die filtrirte Lösung mit einer concentrirten Lösung von 10 gr. Chlorbaryum vermischt. Das nach dem Erkalten ausgeschiedene Baryumsalz wird nochmals in wenig Wasser gelöst und mit einer Lösung von 5 gr. Chlorbaryum gefällt. Das jetzt von Natrium befreite Salz wird mit kaltem Wasser etwas ausgewaschen und sodann zweimal aus wenig siedendem Wasser umkrystallisirt. Ein so dargestelltes vollständig reines Präparat wurde in folgender Weise analysirt.

5—6 gr. Substanz wurden im Platintiegel bei beginnender Rothglut bis zu constantem Gewicht geglüht. Der Gewichtsverlust ist gleich dem Krystallwasser. Das entwässerte Salz wurde im Platintiegel mit etwa der 5-fachen Menge kohlensaurem Natronkali gemischt und bis zu dem Aufhören der Kohlensäureentwickelung geschmolzen. Die Schmelze wurde in Wasser gelöst, die Lösung zum Sieden erhitzt und der Niederschlag vom Baryumcarbonat durch Decantation mit ausgekochtem, siedendem Wasser vollkommen ausgewaschen. Sodann wurde der auf dem Filter befindliche Theil des Baryumcarbonats in verdünnter Salzsäure gelöst und die Lösung zu der im Becherglas befindlichen Hauptmenge hineinfiltrirt. Die erhaltene Lösung von Chlorbaryum wurde heiss mit verdünnter Schwefelsäure gefällt und der Niederschlag von Baryumsulfat in bekannter Weise geglüht und gewogen.

Die vom Baryumcarbonat abfiltrirte Flüssigkeit, welche sämmtliche Phosphorsäure und Wolframsäure enthält, wurde in einer Platinschale concentrirt, in ein Becherglas gebracht, mit etwas mehr als der dem vorhandenen Alkali aequivalenten Menge von chemisch reinem Ammoniumsulfat und mit einem Viertel des ganzen Volumens Ammoniakflüssigkeit versetzt und sodann mit Magnesiamixtur in ziemlichem Ueberschuss gefällt. Nach 12—24stündigem Stehen wurde

der Niederschlag abfiltrirt, ohne den am Becherglase festhaftenden Theil zu entfernen und etwas mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit abgewaschen. Der auf dem Filter befindliche Theil wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und in das Becherglas hineinfiltrirt, wodurch der noch in diesem befindliche Rest ebenfalls in Lösung geht. Die erhaltene Lösung wurde nach Zusatz von noch einigen Tropfen Magnesiamixtur mit Ammoniakflüssigkeit gefällt, nach 12stündigem Stehen das Ammoniummagnesiumphosphat abfiltrirt, mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit ausgewaschen und in bekannter Weise als Mangnesiumpyrophosphat bestimmt. Die Wolframsäure wurde aus der Differenz berechnet. So wurden folgende Resultate erhalten:

I. 4,3435 g. gaben 0,4880 $BaSO_4$ 0,1560 $Mg_2P_2O_7$ und 3,92327 WO_3.

II. 8,4215 g. gaben 0,9465 $BaSO_4$ 0,3030 $Mg_2P_2O_7$ und 7,60617 WO_3.

III. 12,5550 g. gaben 1,4185 $BaSO_4$, 0,4625 $Mg_2P_2O_7$ und 11,32772WO_3.

Aus I berechnet sich dass Verhältniss
P_2O_5 : 2,980 BaO : 24,06 WO_3.

Aus II berechnet sich dass Verhältniss
P_2O_5 : 2,976 BaO : 24,02 WO_3.

Aus III berechnet sich dass Verhältniss
P_2O_5 : 2,929 BaO : 23,44 WO_3.

Die Genauigkeit der Methode tritt noch besser hervor, wenn man berücksichtigt, dass die Phosphorbestimmung leicht ein wenig zu hoch ausfällt und die Zahlen auf 3 BaO bezieht. Man erhält:

Aus I. 3 BaO : 1,006 P_2O_5 : 24,22 WO_3.

Aus II. 3 BaO : 1,008 P_2O_5 : 24,21 WO_3.

Aus III. 3 BaO : 1,026 P_2O_5 : 24,05 WO_3.

Die vorstehenden Resultate zeigen, dass das Baryumsalz genau nach der Formel 3 BaO . P_2O_5 . 24 WO_3 zusammengesetzt ist, wodurch für die zugehörige Säure die bisher angenommene Formel 3 H_2O . P_2O_5 . 24 WO_3 endgültig bewiesen ist.

Berechnet für $24\,WO_3 . P_2O_5 . 3\,BaO$		Gefunden		
		I	II	III
P_2O_5	2,30	90,325	90,320	90,224
WO_3	90,23	2,297	2,301	2,356
BaO	7,44	7,368	7,380	7,419
	99,97			

Wie bereits weiter oben erwähnt wurde, habe ich nun die Einwirkung überschüssiger Basis auf die normalen Salze der Phosphorduodeciwolframsäure untersucht. Dr. Kehrmann hatte vor längerer Zeit beobachtet, dass das in Wasser unlösliche Ammoniumsalz $3\,(NH_4)_2O . P_2O_5 . 24\,WO_3 + aq.$ sich in verdünnter Ammoniakflüssigkeit leicht auflöst, und dass man durch Krystallisirenlassen dieser Lösung unter Umständen ein krystallisirtes Ammoniumsalz erhalten kann, welches auf Zusatz von Chlorbaryumlösung ein ziemlich schwerlösliches gut krystallisirendes Baryumsalz ergab.

Das phosphormolybdänsaure Ammonium wird durch Einwirkung überschüssiger Basis, namentlich durch Ammoniak, in Molybdat und das Salz einer zweiten Phosphormolybdänsäure $3\,H_2O . P_2O_5 . 5\,MoO_3 + aq.$ zerlegt, Es wäre möglich gewesen, dass bei der Auflösung des phosphorwolframsauren Ammoniums ein ähnlicher oder vielleicht auch annaloger Spaltungsvorgang stattfinden werde.

100 gr. normales phosphorduodeciwolframsaures Ammonium $3\,(NH_4)_2O . P_2O_2 . 24\,WO_3$ wurden mit circa 250 cc. Wasser angerührt, die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, und tropfenweise verdünnte Ammoniumcarbonatlösung zugesetzt, bis das Ammonsalz nahezu gelöst war. Da mein Versuch, aus dieser Lösung durch Verdunstenlassen über Schwefelsäure Krystalle zu erhalten, nicht gelang, so wurde die heisse Flüssigkeit mit einer kochenden concentrirten Auflösung von Chlorbaryum vermischt und sofort von dem in geringer Menge ausgefallenen flockigen unlöslichen weissen Niederschlag abfiltrirt. Aus dem Filtrat scheiden sich schon in der Hitze eine grosse Menge schneeweisser, stark glänzender, salmiakähnliche Aggregate bildender, Krystalle aus. Nach dem Erkalten wurden dieselben abgesaugt, mit kaltem Wasser abgewaschen und zweimal aus wenig siedendem Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Essigsäure umkrystallisirt. Die qualitative Untersuchung der Krystalle ergab die Abwesenheit von Chlor und die Gegenwart von Baryum, Ammonium, Phosphorsäure, Wolframsäure und Wasser; hingegen bestand der unlösliche weisse Niederschlag

hauptsächlich aus Baryumwolframat mit einer Spur von Phosphorsäure. Die Analyse des lufttrockenen Baryumammoniumsalzes gab folgende Resultate:

I. 1,2780 gr. gaben 0,2665 gr. $BaSO_4$ und 0,9261 WO_3
II. 1,3530 gr. gaben 0,2850 gr, $BaSO_4$.
III. 1,8270 gr gaben 0,3770 gr. $BaSO_4$ und 0,0565 gr. $Mg_2P_2O_7$.
IV. 1,4741 gr. gaben 0,0478 $Mg_2P_2O_7$.
V. 1,2805 gr. verloren beim Glühen 0,1772 Wasser + Ammoniak.
VI. 1,5492 gr. verloren beim Glühen 0,2124 Wasser + Ammoniak.

	Gefunden:						
	I	II	III	IV	V	VI	
BaO	13,68	13,83	13,55	—	—	—	pCt.
P_2O_5	—	—	1,98	2,06	—	—	
$H_2O + NH_3$	—	—	—	—	13,83	13,71	

Nimmt man das Mittel aus den vorhandenen Bestimmungen und berechnet die Wolframsäure aus der Differenz, so ergiebt sich:

Gefunden	
WO_3	70,77 pCt.

Vorstehende Analysenresultate beweisen, dass das neue Salz mehr als doppelt so viel Baryum enthält wie das phosphorduodeciwolframsaure Baryum, dagegen stehen die gefundenen Mengen Phosphorsäure und Wolframsäure fast in demselben Verhältniss wie in dem letzteren Salze. Die angewandten Substanzmengen waren jedoch zu gering, um das richtige Verhältniss der Wolframsäure zur Phosphorsäure festzustellen, zudem wirkt der Ammoniakgehalt erschwerend auf die Erkennung der richtigen Anzahl basischer Atome in der neuen Verbindung ein.

Um zunächst unter Vernachlässigung des Baryums und Ammoniums das Verhältniss von Phosphorsäure und Wolframsäure genau festzustellen, wurden 4—5 gr. des Salzes zur Entfernung von Ammoniak und Wasser im Platintiegel schwach geglüht und der Rückstand genau nach der weiter oben gelegentlich der Analyse des Phosphorduodeciwolframats beschriebenen Methode analysirt. So wurden folgende Resultate erhalten:

I. 6,8395 gr. geglühtes Salz gaben 1,6500 $BaSO_4$ 0,2430 gr. $Mg_2P_2O_7$ und 5,600595 gr. WO_3.
II. 5,6855 gr. geglühtes Salz gaben 1,3700 $BaSO_4$ 0,1990 gr. $Mg_2P_2O_7$ und 4,658601 gr. WO_3.

III. 7,8975 gr. verloren durch Glühen 1,0580 gr. Wasser + Ammoniak.

IV. 6,5600 gr. verloren beim Glühen 0,8745 gr. Wasser + Ammoniak.

Aus I. berechnet sich: $1\,P_2O_5 : 22{,}05\,WO_3 : 6{,}469$ g. BaO.

„ II. „ „ $1\,P_2O_5 : 22{,}40\,WO_3 : 6{,}559$ g. BaO.

Aus den vorstehenden Analysen geht zunächst hervor, dass Phosphorsäure und Wolframsäure in dem Verhältniss $P_2O_4 : 22\,WO_3$ vorhanden sind.

Da die geringe Menge Ammoniak nicht mit hinreichender Genauigkeit bestimmbar ist und es überhaupt nicht zu empfehlen ist, aus der Analyse eines nicht constant zusammengesetzten Doppelsalzes die Basicität einer Säure abzuleiten, so musste es sich zuerst darum handeln ein Salz mit nur einer Basis darzustellen. Nach vielen vergeblichen Versuchen wurde gefunden, dass auf Zusatz von Silbernitrat zur Lösung des Baryumammoniumsalzes ein ammoniakfreies Baryumsilberdoppelsalz erhalten werden konnte Dasselbe krystallisirt sehr schnell aus, wenn man eine heissgesättigte Lösung von Baryumammoniumsalz mit einer Lösung von überschüssigem Silbernitrat versetzt. Es bildet glänzende hellgelbe durchsichtige Kryställchen, die in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem sehr schwer löslich sind und beim längeren Aufbewahren eine grünliche Farbe annehmen. Die Analyse dieses Salzes ergab folgendes Resultat:

I. 1,2215 g. lufttrocknes Salz verloren beim Glühen 0,1065 g. Wasser und gaben 0,1530 $BaSO_4$, 0,1455 AgCl und 0,0385 $Mg_2P_2O_7$.

II. 1,4990 g. luftrocknes Salz verloren beim Glühen 0,1285 g. Wasser und gaben 0,1880 $BaSO_4$, 0,1430 Ag, gleich 0,1840 AgCl und 0,0465 $Mg_2P_2O_7$.

Ber. für $22\,WO_3 . P_2O_5 . 4\,BaO . 3\,Ag_2O$		Gefunden I	Gefunden II
WO_3	77,87	78,25	78,32
P_2O_5	2,16	2,20	2,17
BaO	9,33	9,00	9,00
Ag_2O	10,62	10,55	10,85

Ber. für dieselbe Formel mit 35 Mol. Wasser		Gefunden I	Gefunden II
H_2O	8,54	8,71	8,57 pCt.

Wenn man das Baryumsilbersalz mit nicht zu viel Wasser und einem kleinen Ueberschuss von Chlorbaryum

einige Zeit zum Sieden erhitzt, so wird das Silber als Chlorsilber abgeschieden und die heiss filtrirte Lösung lässt beim Erkalten das Baryumsalz in Gestalt kleiner weisser glänzender Kryställchen ausfallen, welche durch zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser von anhaftendem Chlorbaryum befreit wurden. Das so erhaltene Salz zeigte sich bei der qualitativen Prüfung von Silber und Ammoniak frei. Die Annalysen des entwässerten Salzes ergaben folgende Resultate:

I. 5,1005 g. gaben 1,3090 g. $BaSO_4$, 0,1780 $Mg_2P_2O_7$ und 4,127089 g. WO_3,
II. 5,9370 g. gaben 1.5300 g. $BaSO_4$, 0,2065 g. $Mg_2P_2O_7$ und 4,800234 g. WO_3.
III. 3,7685 g. gaben 0,9705 g. $BaSO_4$, 0,1340 g. $Mg_2P_2O_7$ und 3,0455094 g. WO_3.
IV. 4,3390 g. gaben 0,5705 g. Wasser (das Salz war lufttrocken).

Aus I. berechnet sich 1 P_2O_5 : 7,000 BaO : 22,18 WO_3
„ II. „ „ 1 P_2O_5 : 7,059 BaO : 22,24 WO_3
„ III. „ „ 1 P_2O_5 : 6,900 BaO : 21,74 WO_3

Ber. für P_2O_5 . 7 BaO . 22 WO_2		Gefunden		
		I	II	III
P_2O_5	2,25	2,232	2,224	2,274 pCt.
BaO	16,95	16,852	16,922	16,916
WO_3	80,79	80,915	80,852	80,815

Ber. für dieselbe Formel mit 53 Mol. Wasser		Gefunden
H_2O	13,12	13,148 pCt.

Das entwässerte Salz hat demnach die Zusammensetzung 7 BaO . P_2O_5 . 22 WO_3 und wasserhaltig krystallisirt es mit 53 Mol. Wasser.

Es wurde nun der Versuch gemacht, direkt aus dem normalen Baryumsalz der Phosphorduodeciwolframsäure 3 BaO . P_2O_5 . 24 WO_3 + aq. durch Einwirkung von Baryumcarbonat zu dem eben beschriebenen Salz zu gelangen. Zu diesem Zweck wurden etwa 20 gr. phosphorduodeciwolframsaures Baryum in wenig siedendem Wasser gelöst und diese Lösung solange mit kleinen Mengen Baryumcarbonat versetzt, als sich dieses noch unter Kohlensäureentwicklung auflöste. Nach dem Erkalten der filtrirten Lösung krystallisirt in grossen Mengen ein weisses Salz aus, welches sich durch Analysen als identisch mit der aus dem Baryumsilbersalz erhaltenen Verbindung erwies. Die Analysen

einiger von verschiedenen Darstellungen herrührender Präparate gaben folgende Zahlen:

I. 4,7205 g. entwässertes Salz gaben 1,218 g. $BaSO_4$ 0,1620 g. $Mg_2P_2O_7$ und 3,817078 WO_3.

II. 5,4103 g entwässertes Salz gaben 1,3975 g. $BaSO_4$ 0,1840 g. $Mg_2P_2O_7$ und 4,375238 g. WO_3.

III. 5,7380 g. entwässertes Salz gaben 1,4820 g. $BaSO_4$ 0,2040 g. $Mg_2P_2O_7$ und 4,634358 g. WO_3.

IV. 6,5840 g. lufttrockenes Salz gaben 0,8460 g. Wasser.

Aus I. berechnet sich: 1 P_2O_5 : 7,163 BaO : 22,54 WO_3, oder 0,977 P_2O_5 : 7,000 BaO : 22,02 WO_3.

Aus II. berechnet sich: 1 P_2O_5 : 7,255 BaO : 22,81 WO_3 oder 0,964 P_2O_5 : 7,000 BaO : 22,008 WO_3.

Aus III. berechnet sich: 1 P_2O_5 : 6,924 BaO : 21,74 WO_3 oder 1,011 P_2O_5 : 7,000 BaO : 22,12 WO_3.

Ber. für 7 BaO . P_2O_5 . 22 WO_3		Gefunden			
		I	II	III	
BaO	16,95	16,94	16,96	16,96	pCt.
P_2O_5	2 25	2,196	2,169	2,274	
WO_3	80,79	80,86	80,87	80,76	

Ber. für dieselbe Formel mit 53 Mol. Wasser:
H_2O 13,12 pCt.
Gefunden: 12,85 „

Da aus der Lösung des phosphorduodeciwolframsauren Baryum nach Neutralisation mit Baryumcarbonat ein an Phosphorsäure reicheres Salz auskrystallisirt, so musste man voraussetzen, dass in der Mutterlauge dieser Krystallisation das Verhältniss P_2O_5 : WO_3 zu Gunsten des WO_3 vergrössert sein musste.

Einige zur Bestätigung dieser Voraussetzung ausgeführte quantitative Spaltungsversuche haben thatsächlich das gewünschte Resultat gehabt.

Die quantitative Untersuchung der Einwirkung des Baryumcarbonats auf phosphorduodeciwolframsaures Baryum wurde in folgender Weise ausgeführt: etwa 10 gr. des Salzes 3 BaO . P_2O_5 . 24 WO_3 + aq. wurden in wenig Wasser gelöst, zum Sieden erhitzt und solange mit feingepulvertem Baryumcarbonat in kleinen Portionen versetzt, als sich dieses noch unter Aufbrausen löste. Ein Ueberschuss des Carbonats muss vermieden werden, da er eine Trübung der Flüssigkeit und weitergehende Zersetzung hervorruft Die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Krystalle des Salzes 7 BaO . P_2O_5 . 22 WO_3 wurden nach dem Abfiltriren, und kurzem Auswaschen,

getrocknet, geglüht und gewogen, (ihre Zusammensetzung an reinen umkrystallisirten Präparaten festgestellt), und das zur Trockne abgedampfte Filtrat nach dem Glühen und Wägen ebenfalls analysirt. So wurden folgende Resultate erhalten:

I. 8,70525 g. 3 BaO . P_2O_5 . 24 WO_3 gaben 5,9275 g. 7 BaO . P_2O_5 . 22 WO_3 und 3,3810 g. Glührückstand des Filtrats, in welchem 0,37462 BaO, 0,0646 P_2O_5 und 2,94178 WO_3 (aus der Differenz bestimmt) gefunden wurden.

II. 7,6287 g. 3 BaO . P_2O_5 . 24 WO_3 gaben 6,6150 g. 7 BaO . P_2O_5 . 22 WO_3 und 1,7535 g. Glührückstand des Filtrats, in welchem 0,19863 BaO, 0,0307 P_2O_5 und 1,52416 g. WO_3 (aus der Differenz bestimmt) gefunden wurden.

Bei Versuch I war die Zersetzung offenbar nicht so weit fortgeschritten, wie bei Versuch II. Dementsprechend berechnet sich das Molecularverhältniss der im Filtrat enthaltenen Wolframsäure und Phosphorsäure in Versuch I wie 28,34 WO_2 : 1 P_2O_5, dagegen in Versuch II wie 30,39 WO_3 : 1 P_2O_5.

Beide Versuche zeigen übereinstimmend, dass der Phosphorsäuregehalt des Filtrats geringer ist wie derjenige des zur Spaltung angewandten Salzes, woraus folgt, dass der Phosphorsäuregehalt in dem als zweites und hauptsächlichstes Spaltungsproduct erhaltenen krystallisirten Baryumsalz grösser sein muss, als der des Ausgangsmaterials.

Darstellung des Kaliumsalzes

$7\,K_2O\,.\,P_2O_5\,.\,22\,WO_3 + aq.$

Genau in derselben Weise, wie die Spaltung des phosphorduodeciwolframsauren Baryums mit Baryumcarbonat, erfolgt diejenige des entsprechenden Kaliumsalzes mit Kaliumcarbonat. Zur Darstellung des Salzes wurde zunächst eine Lösung von phosphorduodeciwolframsaurem Natrium mit überschüssigem Chlorkalium gefällt und der ausgewaschene und mit Wasser zum Sieden erhitzte Niederschlag von phosphorduodeciwolframsaurem Kalium tropfenweise mit einer verdünnten Lösung von Kaliumcarbonat versetzt, bis noch ein kleiner Theil ungelöst war. Das Filtrat wurde bis zur passenden Concentration eingedampft, worauf sich beim Erkalten ein grosser Theil des Kaliumsalzes $7\,K_2O\,.\,P_2O_5\,22\,WO_3 + aq.$ in farblosen, durchsichtigen, blättrig angeordneten Aggregaten, anscheinend quadratischen Pyramiden ausscheidet. Durch Eindampfen der Mutterlauge gewinnt man eine neue etwas geringere Krystallisation. Zur vollständigen Reinigung wird das mit wenig kaltem Wasser abgewaschene Salz einige Male aus möglichst wenig lauwarmem Wasser umkrystallisirt.

I. 4,0380 g. verloren 0,3485 g. Wasser und gaben 0,1345 g. $Mg_2P_2O_7$.

II. 3,1025 g. verloren 0,2660 g. Wasser und gaben 0,1010 g. $Mg_2P_2O_7$.

III. 3,1860 g. wasserhaltiges Salz entsprechend 2,9110 g. wasserfreies Salz gaben 0,6045 g. K_2SO_4.

IV. 2,3595 g. wasserhaltiges Salz entsprechend 2,1572 g. wasserfreies Salz gaben 0,4475 K_2SO_4.

Ber. für $7\,K_2O\,.\,P_2O_5\,.\,22\,WO_3$		Gefunden I	Gefunden II	
P_2O_5	2,40	2,33	2,28	pCt.
K_2O	11,14	11,21	11,20	„
WO_3	86,44	86,47	86,52	„

Ber. für 31 Mol. Wasser		Gefunden I	Gefunden II	
H_2O	8,63	8,63	8,57	pCt.

Das Salz ist leicht löslich in kaltem und heissem Wasser, unlöslich in Alkohol. Seine Lösung reagirt neutral auf Lackmus; überschüssige Alkalien, wie überschüssige Säuren zersetzen dasselbe leicht unter Spaltung des Molecüls und Bildung neuer Salzreihen. Die wässrige Lösung lässt sich

dagegen kochen, ohne dass das Salz eine Veränderung erleidet. Es besitzt grosse Neigung zur Bildung von Doppelsalzen. Solche entstehen immer, wenn man seine concentrirte wässerige Lösung mit löslichen Salzen anderer Metalle versetzt. So erhält z. B. auf Zusatz von Chlorbaryum ein gut krystallisirendes schwer lösliches Kalium-Baryumdoppelsalz. Dasselbe krystallisirt in gut ausgebildeten weissen octaedrischen Krystallaggregaten. Die Analysen ergaben folgende Resultate:

I. 6,9770 g. verloren durch Glühen 0,8465 g. Wasser und gaben 1,2575 g. $BaSO_4$ und 0,2120 g. $Mg_2P_2O_7$.

II. 6,3840 g. verloren durch Glühen 0,7785 g. Wasser und gaben 1,1430 g. $BaSO_4$ und 0,1930 g. $Mg_2P_2O_7$.

III. 6,6595 g. wasserhaltiges Salz entsprechend 5,9594 g. wasserfreies gaben 0,2380 g. K_2SO_4.

IV. 5,5690 g. wasserhaltigeh Salz entsprechend 4,8898 g. wasserfreies gaben 0,1565 g. K_2SO_4.

Ber. für 5 BaO . 2 K_2O . P_2O_5 22 WO_3		Gefunden I	Gefunden II	
P_2O_5	2,29	2,21	2,20	pCt.
BaO	12,34	13,46	13,38	„
K_2O	3,05	2,19	1,73	„
WO_3	82,18			

Ber. für dieselbe Formel mit 48 Mol. Wasser

		I	II	
H_2O	12,13 pCt.	Gefunden: 12,19	12,13	pCt.

Die vorstehenden Analysen zeigen, dass das Verhältniss von Kalium zu Baryum kein ganz constantes ist. Einer ähnlichen Erscheinung sind wir bereits bei der Analyse des Baryum-Ammoniumsalzes begegnet. Das vorliegende Material reicht jedoch noch nicht aus, eine sichere Entscheidung darüber zu treffen, ob diese Salze in der That von wechselnder Zusammensetzung bezüglich des Verhältnisses der beiden vorhandenen Basen erhalten werden können, oder ob es sich nicht vielleicht um bestimmte Verbindungen eines constant zusammengesetzten Doppelsalzes mit dem einen oder andern einfachen Componenten desselben handelt.

Ein Kalium-Strontiumsalz erhält man durch Zusatz von überschüssigem Chlorstrontium zu einer ganz concentrirten Lösung des Kaliumsalzes und freiwilliges Verdunstenlassen in deutlich ausgebildeten, äusserst leicht löslichen spitzen pyramidenförmigen Krystallen, welche bisher nicht analysirt wurden.

Ein Kalium-Quecksilberoxydsalz krystallisirt auf

Zusatz einer concentrirten Quecksilberchoridlösung zu der Lösung des Kaliumsalzes allmälig in ziemlich schwer löslichen weissen atlasglänzenden Nadeln.

Ein Baryum-Quecksilberoxydsalz krystallisirt schnell in sehr schwer löslichen kleinen glänzenden Kryställchen, wenn die Lösung des Kaliumquecksilbersalzes mit Chlorbaryum versetzt wird.

Ein Ammonium-Bleisalz scheidet sich allmälig aus, wenn man die Lösung des Ammoniumsalzes mit überschüssigem Bleinitrat vermischt. Es bildet in Wasser sehr leicht lösliche gelblich weisse glänzende undeutlich ausgebildete Krystallaggregate.

Phosphorwolframsäure mit 21 WO_3.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt worden ist, lässt sich die, der vorstehend beschriebenen Salzreihe entsprechende Säure 7 M_2O . P_2O_5 22 WO_3 nicht isoliren. Versucht man dieselbe aus ihren Salzen abzuscheiden, so tritt eine vollkommene Spaltung des Molecüls ein unter Bildung zweier anderer Säuren. Die eine davon ist nichts anderes als die bekannte Phosphorduodeciwolframsäure 3 H_2O . P_2O_5 . 24 WO_3 + aq. die andere ist davon ganz verschieden und stellt eine neue, bisher nicht beschriebene Phosphorwolframsäure dar, welche sowohl in freiem Zustande, als auch in Verbindungen mit Basen erhalten werden kann und eine Reihe gut charakterisirter Salze bildet.

Vorversuche haben gezeigt, dass sich das phosphorwolframsaure Kalium: 7 H_2O . P_2O_5 . 22 WO_3 + aq.

am besten als Ausgangsmaterial zum Studium der Spaltung und zur Darstellung der neuen Salzreihe eignet. Um die neue Säure 3 H_2O . P_2O_5 . 21 WO_3 zu erhalten, verfährt man zweckmässig wie folgt:

Circa 50 g. Kaliumsalz werden in wenig Wasser gelöst und mit mässig verdünnter Salzsäure bis zum deutlichen Ueberschuss derselben versetzt, die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt und von dem in grosser Menge ausgeschiedenen unlöslichen phosphorduodeciwolframsauren Kalium abfiltrirt. Das Filtrat scheidet bei 24 stündigem Stehen das Kaliumsalz der neuen Säure grösstentheils in sechsseitigen durchsichtigen glänzenden Säulen ab, welche abgesaugt werden.

Um daraus die Säure darzustellen, muss zunächst das Kaliumsalz in Ammoniumsalz übergeführt werden. Zu diesem Zweck löst man es in möglichst wenig lauwarmem Wasser und giesst die Lösung unter Umrühren in eine kalte concentrirte stark überschüssige Salmiaklösung. Der noch etwas kaliumhaltige weisse pulvrige Niederschlag wird nach dem Absaugen nochmals in Wasser gelöst, die Lösung mit Chlorammonuim in beschriebener Weise gefällt und diese Operation noch zweimal wiederholt. Die wiederholte Auflösung und Fällung mit Salmiak hat den Zweck dass Ammoniumsalz vollständig frei von Kalium su erhalten.

Man übergiesst jetzt das möglichst trocken gesaugte Ammoniumsalz in einer Kochflasche mit so viel einer Mischung von 3 Theilen concentrirter Salzsäure und 1 Theil Salpetersäure, dass ein dicker Brei entsteht, und erhitzt auf dem Sandbad zum Kochen. Das Salz wird alsbald unter heftiger Gasentwicklung aufgelöst, in dem das Ammoniak zu Stickstoff und Wasser oxydirt wird und die Säure in Freiheit gesetzt wird. Die Lösung wird auf dem Wasserbade so weit eingedampft, bis die Säure zu krystallisiren beginnt und dann die Lösung abkühlen gelassen. Die ausgeschiedene Krystallmasse wird abgesaugt und durch Trocknen über Aetzkalk von der anhängenden Salpetersäure befreit. Die Analyse gab folgende Resultate:

I. 4,4085 g. wasserhaltige Säure entsprechend 3,9330 wasserfreie gaben 0,1745 g. $Mg_2P_2O_7$ gleich 0,111617 g.. P_2O_5 und 3,821382 g. WO_3.

II. 3,6970 g. wasserhaltige Säure entsprechend 3,2945 g. wasserfreie gaben 0,1470 g $Mg_2P_2O_7$ gleich 0,094027 g. P_2O_5 und 3,200472 g. WO_3.

Aus I. ber. sich das Verhältniss P_2O_5 : 20,95 WO_3.
Aus II. ber. sich das Verhältniss P_2O_5 : 20,84 WO_3.

Ber. für		Gefunden I	II	
P_2O_5	2,83	2,84	2,85	pCt.
WO_3	97,17	97,16	97,15	„

Ber. für die Formel mit 33 Mol. H_2O		Gefunden I	II	
H_2O	10,59	10,78	10,88	pCt.

Die neue Phosphorwolframsäure unterscheidet sich in ihren Eigenschaften ganz scharf von den zwei übrigen bisher in freiem Zustande dargestellten Phosphorwolframsäuren. Sie ist in Wasser fast in jedem Verhältniss löslich und krystallisirt daraus beim Verdunsten über Schwefelsäure in concentrisch angeordneten, vierseitigen, durchsichtigen, vollkommen farblosen prismatischen Krystallen, welche an der Luft unter Krystallwasserverlust undurchsichtig werden. Von der Phosphorduodeciwolframsäure unterscheidet sie sich vor allem scharf durch ihre Unfähigkeit Kalium- und Ammoniumsalze zu fällen, von der früher von Dr. Kehrmann beschriebenen Phosphorluteowolframsäure durch ihre Farblosigkeit, abgesehen von dem übrigen ebenfalls ganz verschiedenen Verhalten.

Das Kaliumsalz 3 K_2O . P_2O_5 . 21 WO_3 + aq., dessen Darstellung oben bereits beschrieben ist, krystallisirt in scharf ausgebildeten, durchsichtigen, sechsseitigen Säulen mit pyramidaler Zuspitzung, welche täuschend an die Form des Bergkrystalls erinnern. Es ist in reinem Wasser schon in der Kälte leicht löslich; diese Lösung zersetzt sich aber beim Kochen unter Trübung und Ausscheidung eines weissen Niederschlags. Diese Zersetzung wird durch Zusatz von ein Paar Tropfen Salz- oder Salpetersäure fast vollständig verhindert. In angesäuertem Wasser und auch Chlorkalium-

lösung ist das Salz weit schwerer löslich und krystallisirt daher aus, wenn man eine gesättigte wässrige Lösung mit ein Paar Tropfen Säure oder mit festem Chlorkalium versetzt. Die Analyse des einige Male aus lauwarmem Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure umkrystallisirten Kaliumsalzes gab für die Formel $3\,K_2O\,.\,P_2O_5\,21\,WO_3 + aq.$ stimmende Zahlen.

I. 1,2875 g. verloren durch Glühen 0,1210 g. Wasser und gaben 0,0490 g. $Mg_2P_2O_7$.

II. 2,3410 g. wasserhaltiges Salz entsprechend 2,1210 g. wasserfreies gaben 0,5785 g. K_2PtCl_6.

Ber. für wasserfreies Salz		Gefunden		
		I	II	
K_2O	5,32	—	5,28	pCt.
P_2O_5	2,69	2,55	—	„
WO_3	91,99	—	—	„

Die Wolframsäure wurde durch Differenz bestimmt.

Gefunden

WO_3 92,17 pCt.

Das Ammoniumsalz $3\,(NH_4)_2O\,.\,P_2O_5\,21\,WO_3 + aq.$, dessen Darstellung ebenfalls weiter oben beschrieben worden ist, wird zum Zweck der Reindarstellung nach dem wiederholten Fällen mit Salmiak auf dem Saugfilter mit wenig kaltem Wasser zur Entfernung des anhängenden Salmiaks gewaschen, sodann unter Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure in der eben hinreichenden Menge Wasser bei 50°—60° aufgelöst und das Filtrat durch Abkühlen schnell zur Krystallisation gebracht. Es krystallisirt dann grösstentheils in kleinen glänzenden aus sechsseitigen Säulchen bestehenden nadelförmigen Krystallen, deren Analyse folgendes Resultat gab:

I. 4,4740 g. entsprechend 3,9410 g. Wasser- und Ammoniakfreies Salz gaben 0,1760 g. $Mg_2P_2O_7$ gleich 0,112576 g. P_2O_5 und 3,828423 g. WO_3.

II. 7,5790 g. entsprechend 6,6905 g. Wasser- und Ammoniakfreies Salz gaben 0,2965 g. $Mg_2P_2O_7$ gleich 0,189653 g. P_2O_5 und 6,500846 g. WO_3.

Aus I. ber. sich P_2O_5 : 20,81 WO_3 }
Aus II. ber. sich P_2O_5 : 20,98 WO_3 } = 1 P_2O_5 : 21 WO_3

Das Salz war zum Zweck möglichst genauer Bestimmungen des Verhältnisses von Phosphorsäure und Wolframsäure durch langsam gesteigertes, vorsichtiges Glühen bis zu constantem Gewicht von Ammoniak und Wasser vorher vollständig befreit worden. Das bei eben sichtbarer Rothglut constant gewordene Salz verlor bei stärkerem Glühen nicht mehr an Gewicht. Das Ammoniumsalz verhält sich Wasser gegenüber wie das Kaliumsalz, indem sich seine Lösung beim Kochen unter Zersetzung trübt. Es ist aber weit schwerer löslich in Wasser.

Das Silbersalz 3 Ag_2O . P_2O_5 21 WO_3 + aq. krystallisirt aus, wenn man eine nicht zu verdünnte Lösung der Säure mit einer concentrirten Lösung von Silbernitrat in geringem Ueberschuss versetzt. Es gleicht dem Kaliumsalz im Aussehen und Löslichkeit in jeder Beziehung.

Um eine weitere Bestätigung für die durch die Analyse gefundene Zusammensetzung der neuen Säure und ihrer Salze zu erhalten, wurde versucht den Spaltungsvorgang bei ihrer Entstehung quantitativ zu analysiren. Hierzu habe ich folgendes Verfahren eingeschlagen.

Ungefähr 5 g. des Salzes 7 K_2O . P_2O_5 . 22 WO_3 + aq. wurden in wenig Wasser gelöst, die kochende Lösung mit verdünnter Salzsäure zersetzt und der ausgeschiedene Niederschlag von 3 K_2O . P_2O_5 . 24 WO_3 abfiltrirt, mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen, geglüht und gewogen. Das Filtrat wurde mit festem gepulvertem Salmiak vollkommen gesättigt. Nach 12stündigem Stehen wurde der Niederschlag des Ammoniumsalzes der neuen Säure abfiltrirt, mit kalt

gesättigter Salmiaklösung ausgewaschen, getrocknet, geglüht und ebenfalls gewogen. Das Filtrat hiervon wurde zuerst etwas concentrirt, sodann mit Ammoniak und Magnesiamixtur versetzt und über Nacht stehen gelassen. Falls ein geringer Niederschlag von Ammonium-Magnesiumphosphat entstanden war, wurde derselbe abfiltrirt, auf dem Filter in wenig verdünnter Salzsäure gelöst und die Fällung mit Ammoniak und Magnesiamixtur wiederholt, sodann wurde er in bekannter Weise als Magnesiumpyrophosphat gewogen. So wurden folgende Zahlen erhalten.

I. 6,3475 g. des Salzes $7\,K_2O\,.\,P_2O_5\,.\,22WO_2 + aq.$ gaben 3,1895 g. $3\,K_2O\,.\,P_2O_5\,.\,24\,WO_3$ 1,8660 g. $P_2O_5 + 21\,WO_3$ und 0,0120 $Mg_2P_2O_7$.

II. 5,2220 g. des Salzes $7\,K_2O\,.\,P_2O_5\,.\,22\,WO_3 + aq.$ gaben 2,4330 g. $3\,K_2O\,.\,P_2O_5\,.\,24\,WO_3$ und 1,7560 g. $P_2O_5 + 21\,WO_3$, während in der zweiten Analyse keine freie Phosphorsäure gefunden wurde.

Die Thatsache, dass die Analyse II keine abgespaltene Phosphorsäure erzeugte, scheint zu beweisen, dass die Entstehung der Phosphorsäure nicht an die Bildung der neuen Säure geknüpft ist, sondern dass sie secundär durch weitere Zersetzung eines Theiles der primär gebildeten Spaltungsproducte entstehen kann. Hiermit befindet sich die Thatsache in Uebereinstimmung, dass in Analyse II, welche keine Phosphorsäure ergab, die Menge der 21 WO_3 Säure verhältnissmässig grösser ist, wie in I und ferner die bereits hervorgehobene theilweise Zersetzung des Kalium- und Ammoniumsalzes der 21 WO_3 Säure beim Kochen. Weitere Schlüsse lassen sich aus den analytischen Resultaten des Spaltungsvorgangs vorläufig nicht ziehen, da das Mengenverhältniss der Spaltungsproducte kein constantes und von der Art der Ausführung der Analyse beeinflusst ist.

Zusammenfassung der Resultate.

Die vorliegende Arbeit hat zunächst ergeben, dass

erstens die bisher bereits von verschiedenen Forschern untersuchte in Würfeln krystallisirende Phosphorwolframsäure zweifellos nach der Formel $3\ H_2O\ .\ P_2O_5\ .\ 24\ WO_3 + aq.$ zusammengesetzt ist,

zweitens, dass durch Einwirkung starker Basen auf die normalen Salze dieser Säure von der Formel $3\ RO\ .\ P_2O_5\ .\ 24\ WO_3$ unter bestimmten Versuchsbedingungen eine neue Reihe von gut krystallisirten Salzen entsteht, welche nach der Formel $7\ RO\ .\ P_2O_5\ .\ 22\ WO_3 + aq.$ zusammengesetzt sind, und aus denen sich die zu Grunde liegende Säure nicht in freiem Zustande erhalten lässt, weil sie sofort in zwei neue Säuren zerfällt, wenn man sie aus ihren Salzen frei zu machen sucht;

drittens. Von den beiden so entstehenden neuen Säuren ist die eine nichts anderes als die bekannte Phosphorduodeciwolframsäure $3\ H_2O\ .\ P_2O_5\ 24\ WO_3 + aq$, während die andere, bisher nicht bekannte nach der Formel $3\ H_2O\ .\ P_2O_5\ .\ 21\ WO_3 + aq.$ zusammengesetzt ist und sowohl in freiem Zustande, wie auch an Basen gebunden in Gestalt einer Reihe gut charakterisirter Salze erhalten werden kann.